

文章编号:1673-9981(2010)02-0142-03

水相 pH 值和有机相配比对从石煤酸浸液中 萃取钒影响的研究

李桂英¹, 戴子林¹, 唐 谦²

(1. 广州有色金属研究院, 广东 广州 510650; 2. 陕西五洲矿业有限公司, 陕西 柞水 710048)

摘 要:在 P204+TBP+磺化煤油的萃取体系下,水相 pH 值、P204 和 TBP 的用量对钒的萃取率有较大影响.研究表明,随着水相 pH 值的升高、P204 用量的增加,钒的萃取率提高,作为协萃剂的 TBP,用量不宜太大.当水相 pH 值为 2.0~2.5 时,选用 10%P204+5%TBP+85%磺化煤油体系萃取钒,萃取效果较好.

关键词:酸浸液;萃取;水相 pH;有机相配比;高酸度

中图分类号: TF111.3

文献标识码: A

我国石煤中五氧化二钒品位较高,一般为 0.8%~1.0%,有的高达 2%~4%.因此,回收石煤中的钒对我国资源综合利用具有重要意义^[1].我国从石煤中回收钒的方法主要有焙烧—浸出法(如钠化焙烧—浸出、氧化焙烧—浸出、钙化焙烧—浸出)和直接酸浸法等.从石煤酸浸液中回收钒,多采用重结晶法和沉淀法,目前研究较多的是溶剂萃取法和离子交换法.其中萃取法具有选择性强、分离效果好、回收率高、成本低、易于连续操作和实现自动化等优点,适合于从酸性浸出液中提取钒.采用萃取法能使五氧化二钒得到富集(从每升几克富集到几十克),有利于沉钒,并使浸出液中的钒与大部分杂质分离,从而代替净化工序^[2-5].

为了更系统地了解不同萃取条件对钒萃取率的影响,本实验采用 P204+TBP+磺化煤油作萃取体系,研究石煤酸浸液 pH 值范围和有机相的配比对钒萃取率的影响.

1 实验部分

1.1 原料与试剂

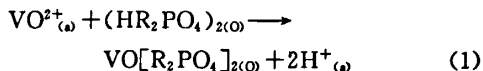
石煤酸浸液: V_2O_5 质量浓度 4.5 g/L, pH 值 0.9 左右.

主要试剂: P204(分析纯), 磷酸三丁酯(TBP)(分析纯), 磺化煤油(工业级), NaOH(分析纯).

主要仪器: 250mL 分液漏斗, KS-2 电动振荡器, PHS-3E 精密酸度计.

1.2 实验原理及方法

采用 P204+TBP+磺化煤油体系从石煤浸酸液中萃取钒, 萃取反应为:



式(1)中, HR_2PO_4 为 P204, $R=C_8H_{17}$.

在酸性介质中, P204 萃取钒是阳离子交换过程, 钒的萃取率取决于平衡时的 pH 值. 由于 P204 是酸性磷类萃取剂, 对酸性介质中的 VO_2^{+} 和 Fe^{3+} 有极强的萃取能力, 对 VO_2^{+} 的萃取能力较弱, 且 P204 能萃取 Fe^{3+} 而不能萃取 Fe^{2+} , 因此浸出液在萃取之前必须进行预处理^[5-7]. 本实验采用铁屑作为还原剂.

收稿日期: 2010-03-03

作者简介: 李桂英(1975—), 女, 广东肇庆人, 工程师, 学士.

用经 20% NaOH 溶液中和、铁屑还原等预处理后的石煤酸浸液作为萃取水相,有机相由 P204、TBP 和磺化煤油组成,实验中可调节有机相各成分比例。将有机相和水相按质量比 1:1 在分液漏斗中混合,置于振荡器上振荡 15 min,然后静置 10 min,取水相样分析 V_2O_5 含量,并计算钒萃取率。

2 实验结果与讨论

2.1 水相 pH 值对钒萃取的影响

有机相分别为 10% P204+5% TBP+85% 磺化煤油和 15% P204+5% TBP+80% 磺化煤油,在不同水相 pH 值下进行单级萃取实验,水相 pH 值对钒萃取率的影响如图 1 所示。

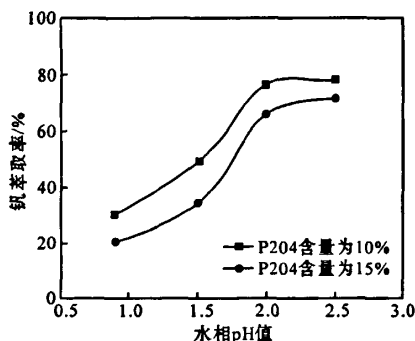


图 1 水相 pH 值与钒萃取率的关系曲线

Fig. 1 Relation curve between aqueous pH and extraction rate

由图 1 可知,钒的萃取率随水相 pH 值的增大而提高。当水相 pH 值为 2.0~2.5 时,单级萃取效果较好。当 pH 值高于 2.5 时,水相中的杂质如铁、铝会发生沉淀,并吸附一定量的钒离子,造成钒的损失,从而影响萃取效果。所以水相 pH 值为 2.0~2.5 较宜。

2.2 有机相比对钒萃取率的影响

在水相 pH 值不同的条件下,调整有机相的配比,TBP 添加质量分数分别为 5% 和 10%,调整 P204 添加量进行萃取实验,考察有机相比对钒萃取率的影响,实验结果如图 2 和图 3 所示。

由图 2 和图 3 可知,钒的萃取率随 P204 用量的增加而提高;当水相 pH 值为 2.0、2.5 时,钒萃取率均较高。比较图 2 和图 3 发现,当 TBP 添加质量分

数由 5% 增至 10% 时,钒萃取率变化不大,这表明 TBP 用量对钒萃取率的影响较小。有报道^[8]认为 TBP 的加入只对 V^{5+} 的萃取有利,而对 V^{4+} 不起作用;随着 TBP 用量增加,对铁的萃取率提高。从降低铁的萃取率方面考虑,TBP 添加质量分数为 5% 较合适。

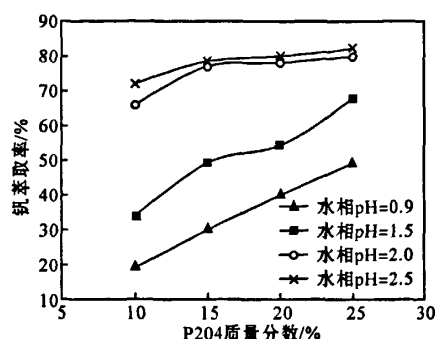


图 2 TBP 含量为 5% 时 P204 用量对钒萃取率的影响

Fig. 2 Effect of P204 consumption on extraction rate (TBP content; 5%)

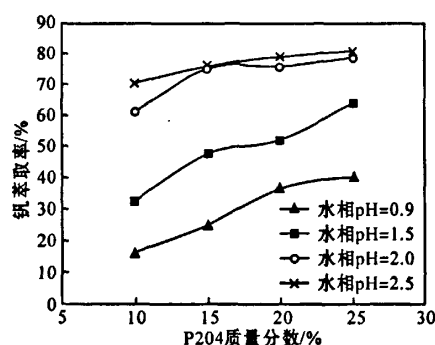


图 3 TBP 含量为 10% 时 P204 用量对钒萃取率的影响

Fig. 3 Effect of P204 consumption on extraction rate (TBP content; 10%)

由图 2 可知,当水相 pH 值为 2.0~2.5,采用 25% P204+5% TBP+70% 磺化煤油作萃取有机相时,钒的单级萃取率最高,可达 82% 左右。而采用 10% P204+5% TBP+85% 磺化煤油体系时,钒的萃取率达 65% 以上。考虑到 P204 用量增大会使有机相的粘度增大而不利于两相分离,所以 P204 的用量选用 10% 左右。

值得注意的是,在水相 pH 值为 0.9 时(水相未经碱中和),采用 25% P204+5% TBP+70% 磺化煤

油作萃取有机相,其单级钒萃取率可达50%,这给高酸度的酸浸液直接作为水相萃取钒提供了一条新的思路。如果石煤酸浸液不经碱中和直接萃取钒,萃取剂P204的用量要比水相pH为2.0~2.5时的用量多,由10%增至25%,但因萃取剂P204可循环使用,对生产成本影响不大。实际生产中一般实行多级萃取,如果将石煤酸浸液直接萃取钒,可保证钒萃取率最终达到要求;另一方面因省去了中和工序及设备,可简化流程、节约成本。同时,萃取过程中所产生的萃余水的酸度较高,可将萃余水返回上一作业用于石煤钒矿的酸浸,这样不仅可降低浸出的酸用量,还可减少生产废水的排放量,符合环保的要求。因此,这一思路是值得探索的。

3 结 论

在P204+TBP+磺化煤油的萃取体系中,随着水相pH值升高,钒的萃取率提高;当水相pH值为2.0~2.5时,单级萃取效果较好。随着P204用量增加,钒萃取率提高,考虑到两相的分离效果,选用10%P204+5%TBP+85%磺化煤油作萃取有机相。作为协萃剂的TBP,其用量不宜太大,添加质量

分数约5%较合适。

在多级萃取的前提下,采用25%P204+5%TBP+70%磺化煤油直接萃取未经碱中和的石煤酸浸液中的钒,可简化流程、节约成本、有益环保,为高酸度的石煤酸浸液直接用于萃取提供了一条新的思路。

参考文献:

- [1] 刘伟. 石煤提钒工艺浅析[J]. 工程设计与研究, 1993(1), 46-48.
- [2] 邓志敢, 魏昶, 李浸廷, 等. 石煤氧压酸浸液萃钒除铁工艺研究[J]. 稀有金属, 2009(2), 290-294.
- [3] 张云, 范必成, 彭达平, 等. 从石煤酸浸液中萃取钒的工艺研究[J]. 成都理工学院学报, 2001, 28(1), 107-110.
- [4] 鲁兆伶. 用酸法从石煤中提取五氧化二钒的实验研究与工业实践[J]. 湿法冶金, 2002, 21(4), 175-183.
- [5] 曹耀华, 高照国, 刘红如, 等. 萃取法从含钒酸浸液中提取钒的研究[J]. 河南化工, 2007, 24(6), 20-23.
- [6] 杨静翎, 金鑫. 酸浸法提钒新工艺的研究[J]. 北京化工大学学报, 2007, 34(3), 254-257.
- [7] 田永淑, 朱靖. 石煤灰渣中提取五氧化二钒的新工[J]. 矿产综合利用, 2006(6), 22-24.
- [8] 周崇清. 钒的萃取[J]. 湿法冶金, 1993(2), 30-37.

Effect of aqueous pH and the composition of organic phase on extracting vanadium from the stone-coal acid-leaching solution

LI Gui-ying¹, DAI Zi-lin¹, TANG Qian²

(1. Guangzhou Research Institute of Non-ferrous Metals, Guangzhou 510650, China;

2. Shanxi Wuzhou Vanadium Mining Ltd, Zhashui 710048, China)

Abstract: The aqueous pH, the content of P204 and TBP have significant influence on the extraction rate of vanadium when using P204+TBP+sulfonated kerosene as extractants. It was found that the extraction rate of vanadium increased with the increase of the aqueous pH and the content of P204. The content of assisted extractant TBP should not be added too much. And the extraction efficiency is fairly good when the aqueous pH is 2.0-2.5 with 10%P204+5%TBP+85% sulfonated kerosene as extractants.

Key words: acid-leaching solution; extraction; aqueous pH; composition of organic phase; high acidity